

遺跡の崩壊防止のための合成樹脂処置法の研究

著者	小野 堯之
雑誌名	保存科学
号	18
ページ	57-62
発行年	1979-03-24
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003342/



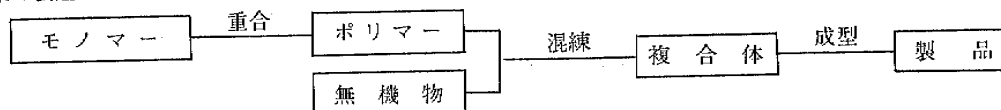
遺跡の崩壊防止のための合成樹脂処置法の研究

小 野 堯 之*

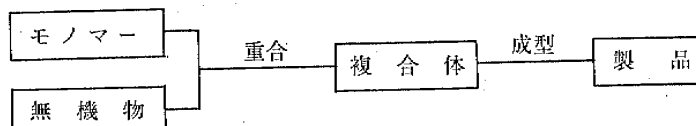
1. 我々の従来の研究について

東北大学工学部応用化学科，山口研究室では有機高分子化合物と無機物粉体からなる分散系複合材料の工業的製造法を開発する目的で研究を行ってきたが，その構想の概略を従来から一般的に行われている方法と比較して示すと以下のようになる。

従来の製造プロセス



我々の製造プロセス



従来法における高分子化合物と無機物粉体との混合（混練）工程は多くの問題点を有し，その設備に多額の資金を要し，運転経費の製造費に占める割合も極めて大きい。これらの点を合理的に解決するため種々検討を行った結果，水媒体中に無機物粉体を分散させ，ビニル系モノマーおよび水中で亜硫酸水素イオンを生成する化合物を添加する事により，重合反応が速やかに生起する事を見出した。しかもこの際得られるポリマーはすべて無機物粉体を被覆しており，従来の混練工程で理想とする状態の複合材料を重合工程のみで一挙に得ることができた。また無機物粉体としては金属酸化物，水酸化物，硫化物，硫酸塩，磷酸塩等や砂，粘土，鉱物・岩石類の粉砕物，さらにはスラグ類，炭素質材料，金属粉末等ほとんどすべての天然および合成の水不溶性粉体が使用可能で，本方法は応用範囲の極めて広いものであることが判った。

本方法の重合機構および粉体への被覆機構については現在なお検討すべき点があるが，大略次の様に考えている。

- 1) 無機物粉体が遷移金属類を含む化合物である場合は，この遷移金属イオンと亜硫酸水素イオンとの間の酸化還元反応により生ずる開始種，主として亜硫酸水素ラジカルにより重合が開始される。
- 2) 遷移金属類を含まない粉体の場合は反応系中の酸素が重合反応に寄与する。
- 3) 被覆の機構としては，負電荷を有する生成ポリマー粒子（あるいは生長中のポリマー）とコロイド化学的に正に荷電している粉体との間の静電的作用が考えられる。

さて，本重合系は上述したように 1) および 2) の機構により重合が進行すると考えられる事から，モノマーの粘度が水等に比し極めて低いことと相まって，土壌あるいは建造物の含浸法による補強に対しては極めて有効と思われる。この事はすでに石膏成形体に対する含浸処置の研究結果からも明らかにされている。

* 小野堯之：東北大学工学部応用化学科，昭和53年度当研究所招へい研究員

昭和50年12月より、宮城県七ヶ浜町、大木田貝塚で本方法による貝塚の保存処置を数回試み、かなりの成果を得る事ができたが、今回、東京国立文化財研究所の招へい研究員として「遺跡の崩壊防止のための合成樹脂処置方法の研究」の課題で調査、研究を行うことができた。ここに御指導、御協力戴いた同研究所の諸氏に厚く感謝の意を表す次第である。

2. 本方法による遺跡の保存処置について

以下に主として千葉市桜木町、加曽利北貝塚において試験的に行った貝層断面および住居址の保存処置法の概要を述べる。

1) 保存処置試剤の調合

前述したような我々の従来の研究結果を踏まえ、今回の保存処置法にはビニル系モノマーとして主にメタクリル酸メチル (MMA) を使用し、次のような組成からなる「混合液A」を調合し、保存処置用試剤とした。また一部「混合液B」も使用した。

「混合液A」: MMA 100 部, アクリル酸15部, 亜硫酸水素ナトリウム 2.5 部, 水 6.3 部

「混合液B」: MMA 100 部, 亜硫酸水素ナトリウム 3.3 部, 乳化剤 (ネオコール SW-C) 2.0 部, 水 5.4 部

MMA は芳香性を有する低粘性 (25°C で 0.569 cSt, 水は同温度で 0.890 cSt) の、わずかに水に溶解する液体であり、一般には少量のアゾ化合物や有機過酸化物を添加して 60°C 程度に加熱することにより、無色透明で耐候性に優れた樹脂が得られる。市販の MMA には通常ヒドロキノン等の重合禁止剤が少量添加されており、これを薄いアルカリ溶液で洗浄するか、精留塔を用いて蒸留精製して使用せねばならないが、本処置法ではこのような禁止剤の除去は必要なく、市販品を直接用いても容易に重合する利点を有する。また水中で亜硫酸水素イオンを生成する化合物として亜硫酸水素ナトリウムを選択、使用したが、これは亜硫酸水でも良く、またこれらと過硫酸カリウムとの併用あるいは MMA に少量の亜硫酸ガスを吸収させて用いることも有効な方法である。一般の開始剤では MMA の重合が常温ではほとんど起らないのに比べ、亜硫酸水素イオンは土壌中の鉄等の遷移金属イオンと容易に酸化還元反応を行い、開始ラジカルを生成し、常温でも MMA は急速に重合する。また混合液Aでは生成するメタクリル樹脂に水との親和性および土壌粒子表面とのイオン結合による土質の強化、さらには可撓性等を付与する為、また亜硫酸水素ナトリウム水溶液の MMA への溶解、分散を容易にする為にアクリル酸をコモノマーとして少量添加している。

これらの混合液AおよびBはいずれも粘性が小さく、従来、ポリマー溶液やラテックス等では浸透性の悪かった住居跡の住穴や炉址等の保存処置には特に有効と考えられる。

1) 貝層断面の保存処置

加曽利北貝塚、住居址保存施設内の湿潤状態が良く保たれている混土貝層、混貝土層の一部表面 (60cm×160cm) を移植ゴテで削り取りポリエチレン製洗浄瓶を用いて混合液Aを2回にわたり合計 4kg 注入した。液の浸透性は良く、重合性も良好であり貝層断面の保存状態もほぼ満足できるものであった。

さらに貝層断面保存施設内の混貝土層部分 (100cm×50cm) を噴霧器で十分洗浄したのち、同様の方法で混合液Aを1ヶ月以内に3回にわたり計 4kg 注入した。土壌中に水が多量存在する状態でも混合液の浸透性は良く、処置後一日で貝層断面が樹脂により良好に固定化され、また色感等の変化もほとんど認められなかった。しかし、処置回数を重ねるにつれ、次第に液の浸透性が悪くなりまた土壌の一部が少々黒く変色すること、および処置表面の一部がわずかながら剝離する現象が観察された。このようなことから貝層断面を内部から樹脂で十分に固定

し保存するためには処置試剤の注入量、その回数、注入時期、散布方法さらには状況に応じた試剤の調合等の検討が必要と考えられる。また、これら覆屋内の貝層断面では保存処置後20日程度で未処置部分と同様、白いカビの発生が認められ、次第に広がる傾向にあった。

一方、この混貝土層の真下のローム層断面の一部(100cm×20cm)に同様の方法で混合液Aを2回にわたり計1kg注入したが、液の浸透性は誠に良好で土壌内での重合性も大きいようであった。また処置した部分の色調は全く変化なく、堆積層の層間の識別が十分可能であると思われる。この保存処置した部分の強度を便宜的に土壌硬度計(大起化工業製)を用いて測定した結果、最高、未処置部分の5倍の硬度が得られた。処置後約4ヶ月経過した現在、ローム層断面の保存状態は極めて良く、この部分にはカビの発生も認められない。

次に、混合液Bを上述の混貝土層、ローム層断面にほぼ同様に注入、処置したが、混合液Aに比し重合性がやや小さく、表面強度もあまり向上しなかった。

3) 住居址の保存処置

加曽利北貝塚、住居址保存施設内のローム層床面の一部(100cm×50cm)に混合液Aを2回にわたって2kg注入した。注入初期には浸透性が良かったが次第に浸透できずに液が表面に留ることが認められ、同時にローム層表面の一部が白く変化した。この処置部分は先に別の樹脂(バインダー17)で保存処置を行っており、床表面付近の樹脂を十分除去できなかった為に生じた現象と考えられた。この為、保存施設外部に実験コーナーを設け、新たに掘り起した遺構の床面(50cm×40cm)2ヶ所について混合液Aを各1kg、一回のみ注入した。混合液の浸透性は良く、床面の強度も向上し、外観の変化等もほとんど認められなかった。先の土壌硬度計を用いた結果では1回のみの注入で表面硬度は2倍近く向上した。

また住居址内の炉址(20cm×20cm)に混合液Aを50kg注入した結果、浸透性も良く表面強度もかなり大きく、2ヶ月経過した現在、色調は変わらず炉址の赤色と灰の色を鮮かに保存できた。またこの部分にはカビの発生も認めていない。

一方、住居址内のローム層床面の藻類が発生している部分に混合液Aを少量散布した結果、藻類は完全に死滅し、床表面をそのまま安定に保存できることが示唆された。

以上、貝層断面、住居址の保存処置について簡単に述べたが、覆屋保存施設内ではカビの発生が顕著であった。現在、前記混合液中にサイヤペンダゾール(TBZ)やパラクロロメタキシレノール(PCMX)等の防黴剤を少量添加した保存処置実験を継続して行っているが、これまでのところこれらの添加は重合反応をあまり阻害せず、その防黴効果が認められている。

4) ビーカー中の遺構土の固定化実験

上述の保存処置に先だち、あるいはそれと並行して先の処置試剤とほぼ同様の処方でビーカー中での土壌の固定化実験を行い、重合反応に影響およぼす因子について検討した。実験方法は50ccのビーカーに加曽利貝塚住居址の遺構土(含水率46~49%)20gを取り、これに標準混合液A(MMA 8.2g, アクリル酸 0.2g, 亜硫酸水素ナトリウム 0.2g, 水 0.6g)あるいは標準混合液B(MMA 8.2g, 亜硫酸水素ナトリウム 0.5g, 乳化剤(ネオコール SW-C) 0.1g, 水 1.0g)を加え、ビーカー上部をアルミ箔で覆い、室温(12°C)で一日静置した。その後未反応MMAを真空下で除去し、80~100°Cで減圧乾燥して重合率を求めた。結果の一部を次表に示した。

このような実験から、これらの混合液のみではMMAの重合はほとんど起らないが土壌中に注入すると容易に重合が進行して高重合率で樹脂となることが判明した。重合は反応時間、亜硫酸水素ナトリウムおよび水の添加量、反応雰囲気、金属塩類の添加等の影響を受けたが、防黴剤の添加は本条件下では重合にあまり大きな影響をおよぼさなかった。しかし、重合反応が

実験番号	標準混合液	重合率(%)	備 考
K — 56	A	1	土壌なし
K — 59	A	89	
K — 60	A	62	防黴剤 TBZ 10mg 添加
K — 61	A	52	防黴剤 PCMX 90mg 添加
K — 40	B	0	土壌なし
K — 42	B	63	
K — 26	B	87	重合時間：3日
K — 10	B	100	亜硫酸水素ナトリウム：2.5g 添加
K — 18	B	73	水：4g 添加
K — 43	B	80	硫酸第二鉄 50mg 添加
K — 44	B	73	防黴剤 TBZ 10mg 添加
K — 45	B	64	防黴剤 PCMX 80mg 添加

急激に起る場合には重合熱により土壌中に「亀裂」の生ずることが認められた。

3. む す び

以上、我々の従来の研究と本方法による保存処置についてその概要を述べたが、限られた期間内での調査研究では本処置方法の是非を述べることはもとよりできず、更に詳細な検討が必要であり、時間の経過を待たねばならないが、少なくとも従来の樹脂処置法では浸透が困難で十分な保存処置を行い得なかったローム層断面、炉址等の保存には効果的な方法と考えられる。また本方法では表土層を処置前に乾燥させる必要はなく、処置後の色調、質感の変化もほとんどなかった。しかし本方法も貝塚遺跡の保存において従来から問題とされている、カビと湿度との関係、硫酸カルシウム等の無機塩類の析出等とも密接な関連を持つものであり、各分野の方々の御協力を得てより優れた保存処置方法を確立したい。

尚、本処置法は単に遺構土の保存にとどまらず、土器、木製品、石造品、金属製品その他の文化財の保存修復にも応用可能と思われ、今後さらに研究を継続して行きたいと考えている。

終りに本調査研究に当って、終始御指導、御協力戴いた東京国立文化財研究所第三修復技術研究室長樋口清治氏、同研究員青木繁夫氏、並びに千葉市教育委員会、加曽利貝塚博物館の方々に厚く感謝の意を表します。

Coservation Treatment of Pit Dwelling and Shell Mound by Synthetic Resin

Takayuki ONO

The fragile excavated sites i.e. pit dwelling and shell mound, require the construction of shelter and/or consolidation of the surface not to lose its original shape due to weathering. In order to conserve those fragile sites, the application of synthetic resin have been studied since 1959. However, satisfactory results have not been obtained.

It is observed that the soil constituting the fragile sites contracts and cracks when it becomes dry, then collapses by the decrease of cohesion corresponding to the water content. The following applications of synthetic resin to protect the dwelling pit have been performed without satisfaction.

- (1) Impregnation of acrylic resins (solution or emulsion)
- (2) Redox polymerization of acryl amide monomer aqueous solution with a small quantity of cross linking agent put in the soil after impregnation
- (3) Redox polymerization of magnesium acrylate aqueous solution ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COO}\cdot\text{Mg}\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$) put in the soil after impregnation
- (4) Production of the urethane resin by the reaction of isocyanate solution and water in the soil

In the laboratory, the authors confirmed the production of polymer around the soil particles after impregnating the mixture of methylmethacrylate monomer and aqueous solution of NaHSO_3 . The mixture has a low viscosity and good penetration into the wet soil, and is found to be effective as a consolidant of pit dwelling or shell mound after some application tests on the sites.

On the other hand, the application of acryl solution with acryl emulsion was also proved to be effective on the section of shell stratum for consolidation and fixation.

But in both cases another trouble on the superficies consolidated has been taking place in the recrystallization of water soluble salt and growth of mold and moss, which are not yet entirely solved.